

A14

2/3,AB/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009843922

WPI Acc No: 1994-123778/ 199415

XRAM Acc No: C94-057023

Drawing of carboxymethyl cellulose film - by swelling with aq.  
hydrophilic organic solvent

Patent Assignee: DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD (DAII ); MATSUMOTO K  
(MATS-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6071744	A	19940315	JP 92199080	A	19920701	199415 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92199080 A 19920701

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6071744	A	6	B29C-055/02	

Abstract (Basic): JP 6071744 A

A carboxymethyl cellulose film (CMC film) is swelled with an aq. medium comprising a hydrophilic organic solvent and water in a wt. ratio of 50-90:50-10, and drawing the film at least uniaxially.

USE/ADVANTAGE - The liq. temp. of the aq. solvent is below 60 deg.C, and the swelling ratio of the carboxymethyl cellulose film in the aq. medium is 10-150%.

For one-use packagings, pharmaceutical or sanitary materials, sepn. films for alcohol, water, etc. The drawn film has high tensile strengths and Young's modulus.

In an example, aq. soln. of 1% of CMC sodium salt powder with an average polymerisation degree of 1600 and a substitution degree of 0.70 is cast, dried at 50 deg.C or 2 days. The non-oriented film is dipped into 70 wt.% isopropyl alcohol aq. soln. at 30 deg.C for 1 hr. to be swelled. In the aq. soln., the film is drawn at a draw rate of 125%/min.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-71744

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 C 55/02		7258-4F		
C 08 J 5/18	CEP	9267-4F		
7/02	CEP Z	7310-4F		
// B 29 K 1:00				
B 29 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-199080	(71)出願人 000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22)出願日	平成4年(1992)7月1日	(71)出願人 591082742 松本 喜代一 京都府乙訓郡大山崎町下植野宮脇1-86
		(72)発明者 松本喜代一 京都府乙訓郡大山崎町下植野宮脇1-86
		(72)発明者 浅野英治 新潟県中頸城郡大潟町土底浜3157
		(72)発明者 石原一彦 滋賀県大津市一里山3丁目24-23
		(74)代理人 弁理士 新実 健郎 (外1名)

(54)【発明の名称】カルボキシメチルセルロースフィルムの延伸方法

(57)【要約】

【目的】カルボキシメチルセルロースフィルムの機械的強度を向上するために、カルボキシメチルセルロースフィルムを延伸する方法を提供する。

【構成】カルボキシメチルセルロースフィルムを、親水性有機溶媒と水を重量比率で50~90:50~10の割合で含む水性媒体中で膨潤させ、少なくとも一方向に延伸する。水性媒体は60°C以下で使用し、該水性媒体中におけるカルボキシメチルセルロースフィルムの膨潤率は、10~150%程度とするのがよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシメチルセルロースフィルムを、親水性有機溶媒と水を重量比率で50～90：50～10の割合で含む水性媒体中に膨潤させ、少なくとも一方向に延伸することを特徴とするカルボキシメチルセルロースフィルムの延伸方法。

【請求項2】 上記水性媒体の液温が60℃以下であり、かつ上記水性媒体中におけるカルボキシメチルセルロースフィルムの膨潤率が10～150%であることを特徴とする請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カルボキシメチルセルロースフィルムを延伸する方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 従来、カルボキシメチルセルロース（以下CMCと述べる）は、水溶液にして捺染糊剤、絹糸サイジング剤、あるいは各種増粘安定剤等に使用されてきたが、そのフィルムとしての利用は、強度等フィルム物性の不足から進んでいない。例えば、従来のCMCフィルムは、CMCの水溶液に可塑剤を添加し、熱ロール等により乾燥凝固させる方法で製造されていたため、可塑剤が残留しており、十分な機械的強度を有するフィルムを得ることは困難であった。一方、従来より、フィルムの物性向上のために、フィルムを延伸することが知られているが、CMCは、明確なガラス転移点を持たず、分子間力が強いので、CMCフィルムを通常の乾燥法で延伸することは困難であり、CMCを用いて実用性ある延伸フィルムを得られるとは考えられなかった。

### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、このようなCMCフィルムの機械的強度を向上するために、CMCフィルムを延伸する方法を提供することを課題とする。

### 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明では、CMCの水溶液をキャスティング法等で、乾燥凝固して、フィルムに形成し、このフィルムを、親水性有機溶媒と水を重量比率で50～90：50～10の割合で含む水性媒体中に膨潤させ、少なくとも一方向に延伸することにより、上記課題を解決した。

【0005】 すなわち、本発明では、CMCフィルムを溶解する水（良溶媒）と、溶解しない親水性有機溶媒（貧溶媒）を一定濃度で含む水性媒体中で、CMCフィルムを膨潤させ、CMCの分子間力を弱め、分子運動を容易にすることで、CMCの見かけのガラス転移点を低下させ、低温度での延伸を可能とするのである。

【0006】 本発明で使用するCMCは、水溶性で、その水溶液を乾燥凝固した時に均一なフィルムを形成しうるものであればよく、重合度や置換度は特に限定されない。

なお、ここにCMCとは、カルボキシメチルセルロースだけでなく、そのアルカリ塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム又はアミン塩等）又は酸性物であってもよい。

【0007】 本発明で使用する水性媒体に含まれる親水性有機溶媒としては、炭素数1～4の低級アルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等：炭素数1～4の低級ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等：低級グリコール類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等：多価アルコール類、例えばグリセリン：低級アルコキシエーテル類、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が使用でき、特に低級アルコール類の使用が好ましい。なお、これらの有機溶媒は単独で使用されても二種以上混合使用されてもよい。

【0008】 また、水性媒体中の親水性有機溶媒の割合は、50～90重量%でよいが、60～80重量%であるのが好ましい。なお、親水性有機溶媒の割合が90重量%を越すとCMCの膨潤度が低くなり、十分な延伸が不可能となり、また、50重量%より少なくなると、CMCが溶解され易く、扱い難い。

【0009】 膨潤時の水性媒体の温度は、60℃以下、特に50℃以下であるのが好ましく、また水性媒体中におけるCMCの膨潤率は10～150%、特に20～70%であるのが好ましい。水性媒体の温度が、60℃を越えると、延伸は可能であるが、CMCの溶解が起こり易く、フィルムとして安定した製品を得難く、また、延伸フィルムの物性の改良も不充分となる。

【0010】 なお、CMCフィルムの延伸倍率は任意であるが、フィルムの物性の改良の面から、通常1.25倍以上に延伸するのが好ましい。

### 【0011】

#### 【実施例】

##### 実施例1

CMCフィルムの調製：平均重合度1600、置換度0.70のCMCナトリウム塩粉末1%水溶液を、高さ2cmの枠をつけたガラス板上にキャストし、50℃で2日間、乾燥凝固して、未延伸CMCフィルムとした。このCMCフィルムをイソプロピルアルコールの70重量%水溶液中に、30℃で1時間浸漬し、膨潤させ（膨潤率35%）、該水溶液中、125%/分の延伸速度で、自由幅一軸、一定幅一軸、同時二軸の各方式で延伸した。延伸後、乾燥したフィルムの機械的特性を測定した。その結果を、未延伸CMCフィルムの結果と比較して表1に示す。

【0012】 【フィルムの引張強度、ヤング率及び破断伸び率の測定】 室温20℃、湿度65%の恒温恒湿室中で、米倉製作所（株）の電子式万能試験機CATY-500BHを使用して実施した。試験片としては、長さ2

0 mm、幅 5 mm で、予め恒温デシケータ中に保存し、試験前に測定室中で調湿させものを使用し、引張速度は 1.2 5 %/分とした。

【0013】〔膨潤率〕寸法約 20 mm × 30 mm の試験フィルムの重量  $w_0$  を電子天秤で秤量し、該フィルムを水性媒体中に所定時間浸漬した後、すばやく表面に付着し

た水性媒体を滤紙で拭き取り、該フィルムの重量  $w_t$  を秤量し、下記式により膨潤率を算出した。

$$\text{膨潤率} = (w_t - w_0) \times 100 / w_0 \quad (\%)$$

#### 【0014】

#### 【表1】

表 1

フィルムの種類	延伸倍率	引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度 (%)	
		縦	横	縦	横	縦	横
自由幅一軸延伸	3.0 × 1	25.4	—	1520	—	3.3	—
一定幅一軸延伸	2.0 × 1	18.7	9.5	780	530	6.2	8.8
同時二軸延伸	1.75 × 1.75	17.7	17.7	930	940	9.4	9.3
未延伸	—	13.6	13.6	380	380	15.9	15.9

【0015】次に、各フィルムの結晶配向状態を、X線回折写真によって、比較した。

〔X線回折写真撮影〕東芝電気X線回折装置ADG-301を使用して測定した。X線としては、ニッケルフィルターを通したCuK $\alpha$ 線を使用し、電圧35KV、電流1.6mA、標準露光時間2時間という条件で測定した。

#### 【0016】〔X線回折写真の判定〕

自由幅一軸延伸フィルム：3方向からのX線回折写真から、このフィルムでは、結晶分子鎖が延伸方向に円筒対称型分布をした一軸配向しており、延伸倍率により、縦方向の配向度が向上していることが推察される。

一定幅一軸延伸フィルム：3方向からのX線回折写真から、このフィルムでは、結晶が一面一軸配向しており、延伸倍率と共に縦及び横方向の配向度が向上しているこ

とが推察される。

二軸延伸フィルム：3方向からのX線回折写真から、このフィルムでは、結晶がフィルムの面内ではランダム配向で、ピラノース環がフィルム面に平行な一面配向をとっていること、延伸倍率と共にフィルム面全方向の配向度が向上していることが推察される。

#### 【0017】実施例2

実施例1と同様の方法を延伸倍率を変化させて実施した。得られた製品の機械的特性を表2～4に示す。なお、自由幅一軸延伸については、横方向の試料の調製が困難であったので、縦方向の試験結果のみを示している。

#### 【0018】

#### 【表2】

表 2 自由幅一軸延伸フィルム

縦方向の延伸倍率	強 度(kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度(%)	
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向
1.5	19.0	—	870	—	6.2	—
2.0	21.2	—	1240	—	4.8	—
2.5	23.6	—	1380	—	3.6	—
3.0	25.4	—	1520	—	3.3	—
未延伸フィルム	13.6	13.6	380	380	15.9	15.9

#### 【0019】

#### 【表3】

表3 一定幅一軸延伸フィルム

縦方向の延伸倍率	強度(kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度(%)	
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向
1.25	15.0	14.1	670	480	12.5	16.2
1.5	16.2	14.4	750	770	8.0	10.9
1.75	17.3	10.2	780	550	7.3	8.4
2.0	18.7	9.5	780	530	6.2	8.8
未延伸フィルム	13.6	13.6	380	380	15.9	15.9

【0020】

【表4】

表4 同時二軸延伸フィルム

縦横方向の延伸倍率	強度(kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度(%)	
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向
1.25	14.2	14.3	670	680	11.8	11.7
1.5	16.3	16.2	720	710	10.5	10.4
1.75	17.7	17.7	930	940	9.4	9.3
未延伸フィルム	13.6	13.6	380	380	15.9	15.9

【0021】表2の結果から、CMCフィルムは、自由幅一軸延伸することにより、延伸倍率と共に縦方向の引張強度とヤング率の向上及び破断伸度の減少がみられており、延伸することによりフィルムが強化されることが分かる。表3の結果から、CMCフィルムは、一定幅一軸延伸においても、非延伸方向（横方向）では、1.75倍以上延伸すると、却って強度、ヤング率の低下がみられるが、延伸方向（縦方向）では、延伸倍率と共に強度、ヤング率の向上がみられ、フィルムとしての強化がなされていることが分かる。表4の結果から、CMCフィル

ムを二軸延伸することにより、縦横方向共に、延伸倍率と共に強度、ヤング率の向上、及び伸度の減少がみられ、フィルムとしての強化がなされていること分かる。

【0022】実施例3

実施例1で得た未延伸フィルムをエタノール70%水溶液に、30℃で1時間浸漬し、膨潤させ（膨潤率40%）、実施例1と同様の方法で延伸した。得られた延伸フィルムの物性試験の結果を表5～7に示す。

【0023】

【表5】

表5 自由幅一軸延伸フィルム

延伸倍率	縦方向強度(kg/mm <sup>2</sup> )	縦方向ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )	破断強度(%)
1.5	18.5	800	6.3
2.0	20.6	1130	5.1
2.5	22.0	1260	3.8
3.0	24.8	1440	3.4

【0024】

【表6】

表 6 一定幅一軸延伸フィルム

縦方向の延伸倍率	強度(kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度(%)	
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向
1.25	15.2	14.6	680	480	11.6	14.8
1.50	16.3	14.5	780	740	9.6	11.2
1.75	17.5	11.0	790	580	7.8	9.4
2.00	18.8	10.2	800	560	6.0	8.5

【0025】

【表7】

表 7 同時二軸延伸フィルム

縦方向の延伸倍率	強度(kg/mm <sup>2</sup> )		ヤング率(kg/mm <sup>2</sup> )		破断伸度(%)	
	縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向
1.25	14.0	14.1	660	660	11.4	11.3
1.50	16.1	16.1	700	710	10.3	10.3
1.75	17.4	17.4	860	870	9.1	9.0

【0026】表5～7の結果から、水性媒体としてエタノール70%水溶液を使用した場合にも、CMCフィルムは湿潤延伸により、フィルムの物性が著しく向上すること分かる。

【0027】

【発明の効果】本発明では、CMCフィルムを、膨潤法で、安定して延伸可能とする。本発明では、延伸に

より、CMCフィルムに、分子配向やこれに伴う配向結晶化が生じ、引張強度、ヤング率等の物性が著しく改良された延伸フィルムを得ることができる。本発明の製品は、そのまで、使い捨ての包装材料や医薬・衛生材料等として使用したり、またCMC酸型フィルムとして、水・アルコール類の分離膜等として使用することができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月8日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0026】表5～7の結果から、水性媒体としてエタノール70%水溶液を使用した場合にも、CMCフィルムは膨潤延伸により、フィルムの物性が著しく向上すること分かる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0027】

【発明の効果】本発明では、CMCフィルムを、膨潤法で、安定して延伸可能とする。本発明では、延伸により、CMCフィルムに、分子配向やこれに伴う配向結晶化が生じ、引張強度、ヤング率等の物性が著しく改良された延伸フィルムを得ることができる。本発明の製品は、そのまま、使い捨ての包装材料や医薬・衛生材料等として使用したり、またCMC酸型フィルムとして、水・アルコール類の分離膜等として使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C O 8 L 1:28

識別記号

庁内整理番号

F I

7415-4 J

技術表示箇所